Zur Kenntnis

des

o-Amidobenzaldehyds

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Sigismund Kobylinski

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1901

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0187

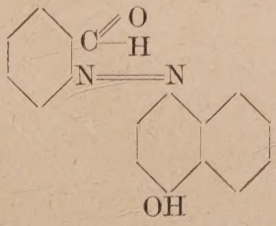
Einleitung.

Bamberger und Weiler beobachteten, dass Diazoderivate des o-Amidobenzaldehyds mit alkalischem Resorcin, sowie mit α-, oder β-Naphtol intensiv rote, rasch verblassende Färbungen geben. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch Diazoderivate des Dimethyl-o-Amidobenzaldehyds.

Vorliegende Arbeit bezweckt die Aufklärung dieses merkwürdigen Verhaltens.

Die Diazotierung des o-Amidobenzaldehyds verläuft wenig glatt und gelingt am besten, wenn man die wässrige Lösung desselben bei 8° mit der berechneten Menge verdünnter Natriumnitritlösung und Salzsäure (beide ebenfalls auf 8° abgekühlt) versetzt.

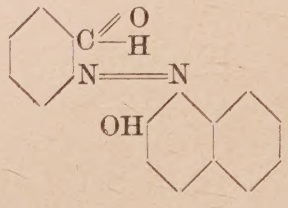
Der zuerst dargestellte α-Naphtolfarbstoff



erwies sich für das Studium der Umwandlung nicht als geeignet, weil die Bildung desselben nur in alkalischer

Lösung möglich ist, in der sogleich eine Umwandlung des Farbstoffs eintritt, so dass eine Isolierung desselben nicht möglich ist.

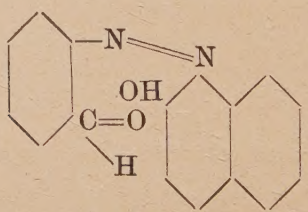
Der β-Naphtolfarbstoff



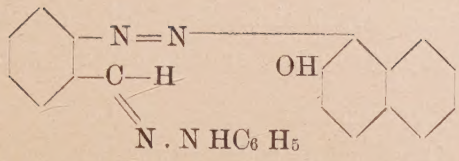
dagegen ist in essigsaurer Lösung darstellbar und unverändert isolierbar; derselbe enthält jedoch noch 9 % nicht zu entfernendes β-Naphtol.

Die Reinigung dieses Farbstoffs durch Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln war indess nicht möglich, da der Farbstoff durch dieselben eine Umwandlung in einen farblosen Körper erfährt. (siehe unten.)

Für die Formel



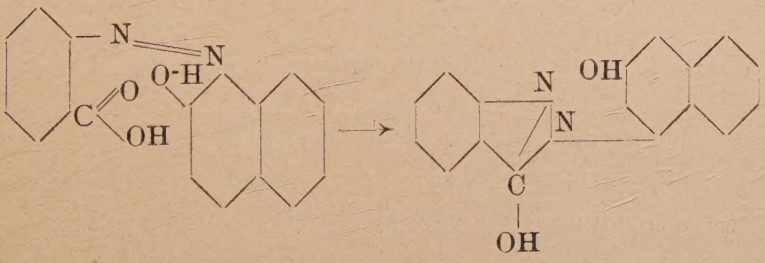
spricht erstens die rote Farbe desselben, die durch die Anwesenheit der Diazagruppe bedingt ist, während die Anwesenheit der Aldehydgruppe durch die Bildung des Hydrazons



nachgewiesen wurde.

Die Beobachtung, dass der β-Naphtolfarbstoff sich sowohl mit Kalilauge, als auch mit organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig u. a. in ein und dasselbe farblose Produkt umwandelt, führte zur Darstellung dieses Umwandlungsprodukts durch Behandeln des Farbstoffs mit Aether. Das erhaltene, in gereinigtem Zustande farblose, in Blättchen krystallisierende Produkt ist im Gegensatz zu dem leicht veränderlichen Farbstoff — die Veränderung tritt schon bei mehrwöchentlichem Lagern ein — ein beständiger Körper. Er ist schon in kalter Sodalösung löslich, dagegen nicht in Mineralsäuren.

Die glatte Bildung aus dem Farbstoff durch indifferente Lösungsmittel bei niederer Temperatur (80 % Ausbeute mit Berücksichtigung des beigemengten β-Naphtols) spricht, nächst der Analyse, sehr deutlich für Isomerisation, die, wie nachstehend bewiesen, in der folgenden Weise vor sich geht.

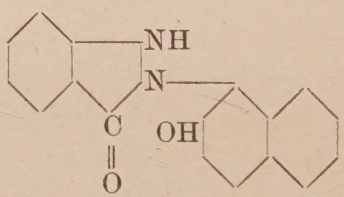


Zunächst ergab sich, dass bei der Umwandlung die Aldehydgruppe verschwunden war.

Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ruft weder in der Kälte, noch beim Erwärmen eine Reaktion hervor.

Die Abwesenheit von Carboxygruppen wurde dadurch bewiesen, dass es nicht gelang, den Körper durch Einleiten von überschüssiger, gasförmiger Salzsäure in die absolut-methylalkoholische Lösung desselben zu esterifizieren.

Dagegen konnte das Vorhandensein von 2 Hydroxylgruppen [1] durch die Bildung von Diäthern (Dimethyl- und Dibenzyläther) und des Diacetylderivates bewiesen werden, welche sich ebenfalls vom Oxyindazol und nicht von der tautomeren Indazolonformel

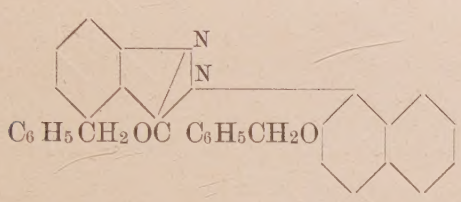


ableiten.

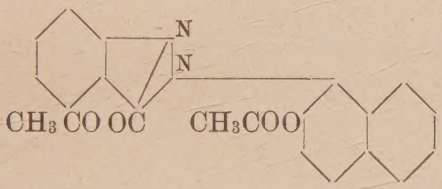
Beim Methyläther war wegen der sehr nahe bei einander liegenden theoretischen Prozentzahlen des Mono-, Di- und Triäthers auf Grund der Elementaranalyse keine sichere Entscheidung möglich; auch die zur Ermittelung der Anzahl der Methoxylgruppen aus-

[1]) womit auch die Sodalöslichkeit des Körpers übereinstimmt.

geführte Methoxylbestimmung nach Zeisel[1] brachte keine Gewissheit,[2] erst die Darstellung und Analysen des Benzyläthers liessen mit Sicherheit den Schluss auf Diäther zu.



Auch für das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das β-Oxy-Naphtyl-oxy-Indazol erhaltene Acetylprodukt konnte auf Grund der Elementaranalyse, sowie der zur Kontrolle unternommenen Acetylbestimmung die Annahme der Diacetylverbindung



als bewiesen gelten.

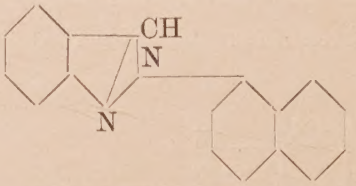
Der Abbau mittels Permanganatlösung gelang indessen nicht; auch nicht ein Ersatz der Hydroxydgruppen durch Wasserstoff mittels Zinkstaubdestillation, weil die Reaktion in letzterem Falle zu weit geht, wie die bei der Reaktion isolierten Spaltungsprodukte Naphtylamin,

---

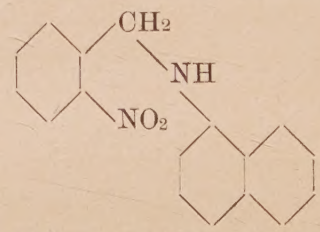
[1]) Wiener Monatshefte: 6, 989; 7, 406; 12, 1. Ch. Ztg. 13, 872.

[2]) Dass nach Zeisel 1, 5 (1, 6) Methoxylgruppen gefunden wurden, lässt eine zum Teil anderweitige Verwendung des abgespaltenen Methyls möglich erscheinen.

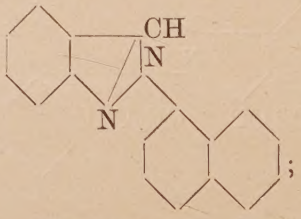
Naphtalin etc. beweisen; das bei der Zinkstaubdestillation zu erwartende Produkt



wäre wahrscheinlich nach der Methode von Paal[1] synthetisch darstellbar gewesen, indem die Verbindung



mit Zinn und Salzsäure in alkohol. Lösung den Körper



liefern konnte. Hierdurch wäre die Konstitution am sichersten bewiesen worden. — — —

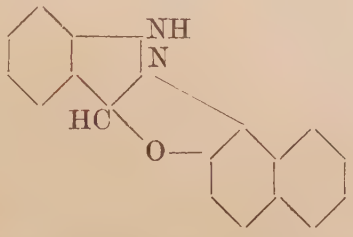
Am interessantesten ist das Verhalten des β-Oxy-Naphthyl-oxy-Indazols gegen rauchende Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor, wobei Reduktion und Anhydrisierung stattfindet. Der resultierende, in schwach gelblichen, konzentrisch gruppierten Nadeln krystallisierende Körper[2] ist in den meisten neutralen organischen

[1]) Ber. 23, 2640; 24, 961.

[2]) Bei der Reduktion des Benzyl- und des Methyläthers erhält man unter denselben Bedingungen unter Abspaltung der Alkylgruppen denselben Körper.

Lösungsmitteln mit prachtvoll blauer Fluoreszenz löslich, während die Lösung in concentrierter Salzsäure und Schwefelsäure grünlichgelb fluoresziert. Auf Zusatz von wenig Natronlauge oder Salzsäure zur alkoholischen Lösung verschwindet die blaue Fluoreszenz, bei weiterem Zusatz von viel concentrierter Salzsäure tritt grünlichgelbe Fluoreszenz auf.

Auf Grund der Analysen und des Verhaltens kommt dem Produkt die Formel

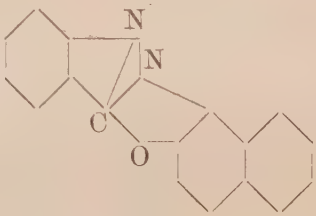


zu. Das nach der Analyse noch vorhandene Sauerstoffatom kann wegen der Indifferenz des Körpers gegen Phenylhydrazin nicht als Carbonylsauerstoff vorhanden sein.

Die Unlöslichkeit in Alkalien schliesst ein Phenolhydroxyl aus. Der Nachweis der Abwesenheit eines alkoholischen Hydroxyls gelang insofern nicht ganz nach Wunsch, als sowohl mit Essigsäureanhydrid, wie auch mit Benzylchlorid und Natronlauge Reaktion eintrat (vermutlich Acylierung der Imidogruppe). Da indessen Essigsäureanhydrid erst beim Kochen reagiert und das Reaktionsprodukt gegen alkoholisches Natron beständig ist, so ist auch die Gegenwart einer alkoholischen Hydroxylgruppe unwahrscheinlich. Dieser Schluss wird noch dadurch gekräftigt, dass

die hierfür nötige um 2 Wasserstoffatome reichere Formel, mit der Analyse nicht übereinstimmen würde. Der Sauerstoff muss also **ätherartig** gebunden sein. Der Nachweis der Imidogruppe durch Natriumnitrit und Essigsäure gelang nicht, da hierdurch, offenbar infolge einer komplicierten Reaktion, eine Diazoniumverbindung entsteht.

Dagegen erweist sich verdünnte Schwefelsäure indifferent, ein Umstand, der gegen eine nach den analytischen Befunden wohl noch denkbare um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel

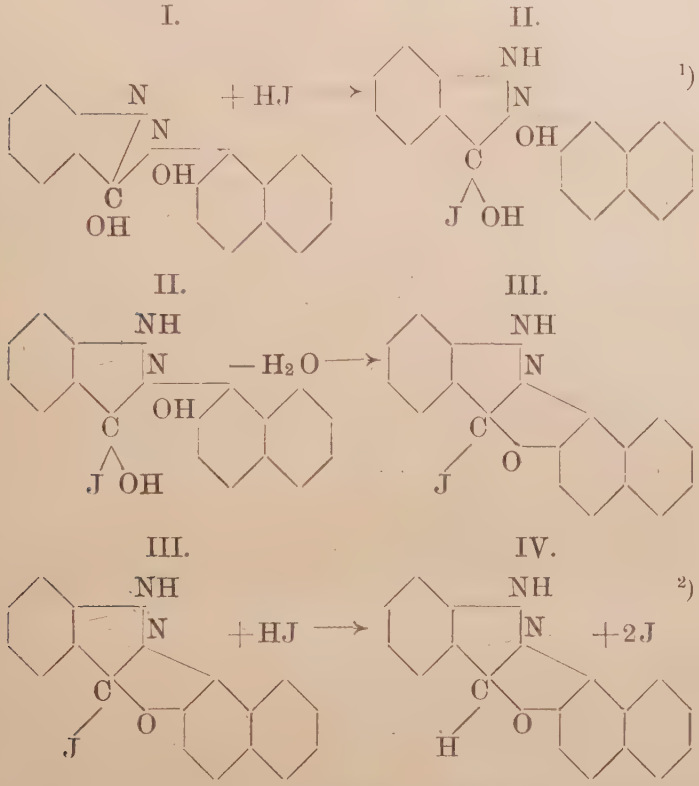


das innere Anhydrid des Oxyindazols, spricht.

Diese Formel ist übrigens auch durch das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid und Natronlauge ausgeschlossen, denn, da kein substituierbares Wasserstoffatom vorhanden ist, so müsste bei der thatsächlich eingetretenen Reaktion wohl wieder eine Aufspaltung zum Oxyindazol eingetreten sein

Das ist jedenfalls beim Benzoylchlorid schon unwahrscheinlich; ausserdem dadurch ausgeschlossen, dass das Acetylprodukt verschieden vom Diacetyloxyindazol ist und sich mit alkoholischer Schwefelsäure in ein fluorescierendes Produkt zurückverwandeln lässt.

Der Verlauf der Reaktion (Behandlung des Oxy-Indazols mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor) ist vielleicht folgender:



Ein Versuch, den Körper vom Schm. 145° mittels Natriumäthylats im Einschmelzrohr aufzuspalten, führte bisher noch zu keinem verwertbaren Resultat.

[1]) auf dieser zuerst eintretenden Reaktion beruht vielleicht die Bildung der bei der Darstellung zuerst beobachteten braunen zähen Masse.

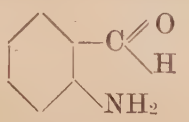
[2]) Bromwasserstoffsäure und Salzsäure wirken in derselben Weise, wie es häufig geschieht, als —H + Halogen. Nur bleibt die Reaktion anscheinend bei III stehen, da sie nicht reduzierend wirken können.

Das hierbei erhaltene Produkt ist ein an der Luft ungemein rasch zersetzlicher Körper, der in Aether unter prächtiger Fluoreszenzerscheinung löslich ist und aus Benzol in fächerförmig gruppierten Blättchen ausfällt. Derselbe reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, giebt jedoch mit Phenylhydrazin keine Reaktion.

Beim Zusammenbringen mit Essigsäureanhydrid tritt schon in der Kälte Lösung unter schwacher Selbsterwärmung ein, aus der nach kurzer Zeit sich weisse Krystalle abscheiden. (vermutlich das Acetylprodukt). Wegen der grossen Unbeständigkeit des Reaktionsprodukts gelang es bis jetzt noch nicht, von dem Körper richtige Zahlen bei der Analyse zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Darstellung des o-Amidobenzaldehyds.



Ich löste 498 g Ferrosulfat in 500 ccm Wasser, versetzte die Lösung mit 280 ccm 20-% Ammoniak und destillierte die Flüssigkeit mit Wasserdampf, bis fast kein Ammoniak mehr übergetrieben wurde (ca. 1 Stunde). Dann setzte ich zur 80° heissen Flüssigkeit 30 g o-Nitrobenzaldehyd portionsweise unter gutem Umschütteln bis zum Auftreten des o-Amidobenzaldehydgeruchs zu und destillierte den gebildeten o-Amidobenzaldehyd mit Wasserdampf ab. Bei Beginn der Destillation schieden sich in der Vorlage weisse, schillernde Krystallblättchen ab. Die Vorlage wurde in Eis gekühlt und die Krystalle abgesaugt.

Aus dem eingeengten Aetherauszug des Filtrats wurde durch Versetzen mit Petroläther und darauf folgende Abkühlung ein amorpher, gelber Körper ausgefällt.

Smp.	
der Blättchen	des amorph. Körp.
37—39°	42—45°

Die ätherische Lösung fluoresziert.

Da bisher im chemischen Verhalten dieser beiden Modifikationen des o-Amidobenzaldehyds keine Unterschiede wahrgenommen werden konnten, so liegt vielleicht nur physikalische Isomerie vor.

Die Ausbeute betrug 16,5 g (weisse und gelbe Modifikation zu etwa gleichen Teilen) also über 50 %. [1]

Reaktionen des o-Amidobenzaldehyds.

Der Aldehyd ist in verd. Mineralsäuren leicht löslich. Die Lösung desselben in wenig Alkohol, der mit etwas stark verdünnter Salzsäure versetzt war, wurde mit Natriumnitrit versetzt und in eine Lösung von α-Naphtylamin in Eisessig und etwas Natronlauge gegossen; es entsteht eine braune Fällung, die mit Salzsäure rotviolett wird.

o-Amidobenzaldehyd ist in Eisessig sehr leicht mit orangegelber Farbe löslich. Die Lösung wird durch einen Tropfen Phenylhydrazin sofort entfärbt unter Bildung eines gelblichweissen Niederschlages, des Hydrazons, das in kalter 5-% Salzsäure unlöslich ist, beim Erhitzen in Lösung geht und beim Erkalten sich wieder krystallinisch abscheidet. Das ausgeschiedene Produkt ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich, beim Erkalten erfolgt Ausscheidung und Trübung, die auf Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure schwächer wird. Letztere mit Salzsäure versetzte Emulsion giebt mit wenigen Tropfen Natriumnitrit eine sich allmählich

[1]) Sehr viel schlechter ist die Ausbeute, wenn der o-Nitrobenzaldehyd der 80° warmen Ferrosulfatlösung zugesetzt wird und die Flüssigkeit portionsweise mit Ammoniak bis zur ammoniakalischen Reaktion versetzt wird. (20—25 %.)

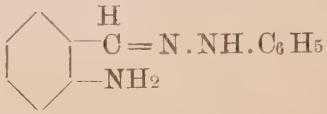
unter Trübung und Gasabscheidung zersetzende, violettrote Lösung, die in alkalische α-Naphtollösung gegossen, eine intensive rotbraune Färbung hervorruft, aus der durch Salzsäure der Azofarbstoff ausfiel.

Das Hydrazon wird durch konz. Schwefelsäure gelb. Setzte ich hierzu etwas Amylnitrit, so trat sogleich intensive Indigoblaufärbung (Bülow'sche Reaktion) ein. Auf Zusatz von Wasser war Wiedereintreten der Gelbfärbung unter Ausscheidung eines olivgrünen Niederschlages zu beobachten. Giesst man die Lösung des Hydrazons in überschüssiger konz. Schwefelsäure in Wasser, so bleibt sie klar, wird aber nach Uebersättigung mit Natriumacetatlösung trübe, was auf schwache Basizität schliessen lässt.

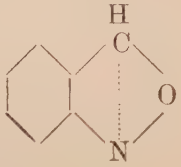
Die weisse und gelbe Farbe des o-Amidobenzaldehyds, der krystallisierten und der aus der Schmelze erstarrten Form, und ihr etwas von einander abweichender Schmelzpunkt legten den Gedanken an 2 tautomere Formen nahe. Indessen gelang es nicht, chemische Unterschiede zwischen den beiden Formen aufzufinden.

Eine ähnliche Vermutung wurde durch die auffallende Thatsache wachgerufen, dass das aus dem o-Amidobenzaldehyd dargestellte Phenylhydrazon im Gegensatz zum o-Amidobenzaldehyd in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist, während doch im Allgemeinen der Ersatz von Sauerstoff durch den Rest $= N . NH C_6 H_5$ keine Abschwächung, sondern im Gegenteil eine Erhöhung der Basizität hervorruft.

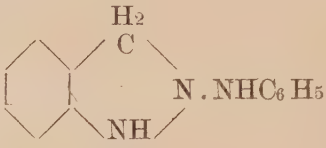
Möglicher Weise kommt dem Hydrazon



eine tautomere (dem Anthranil



entsprechende) Constitution



zu.

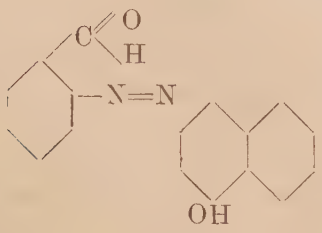
Der Beweis für eine derartige Constitution durch Bildung einer Nitrosoverbindung konnte jedoch nicht erbracht werden.

Versuche mit o-Amidobenzaldehyd.

1. o-Amidobenzaldehyd wurde geschmolzen, abgekühlt, dann mit Phenylsenföl und etwas Eisessig versetzt. Nach einiger Zeit trat gelbliche, krystallinische Ausscheidung ein. (vermutlich der Thioharnstoff).

2. o-Amidobenzaldehyd giebt mit Salicylaldehyd zusammengebracht, schon in der Kälte, sofort Gelbfärbung; auf Zusatz von Eisessig erfolgt nach einer Weile Ausscheidung (Salicyliden-Verbindung).

Versuch zur Darstellung des Benzaldehydo-azo--α-Naphtol.



3,6 g o-Amidobenzaldehyd wurden in 1,5 Liter Wasser gelöst, hierzu wurden 2,5 Moleküle Salzsäure zugefügt, und darauf in der Kälte mit 1 Molekül Natriumnitrit (10 ccm einer 10 % Nitritlösung) diazotiert.[1]

Die diazotierte Flüssigkeit goss ich in eine Lösung von 1 Molekül (4,3 g) α-Naphtol in 75 ccm 10 % Kalilauge. Es trat intensive Rubinrotfärbung ein. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte, wurde sie vom Niederschlage abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf das überschüssige Naphtol abgetrieben. Hierbei schied sich auch der grösste Teil des Farbstoffes ab.[2] Nach vollständigem Abtreiben des Naphtols wurde die Flüssigkeit heiss vom Farbstoff abfiltriert, nach dem Abkühlen ausgesalzen und ausgeäthert, der Aetherauszug eingedampft und der Rückstand mit wenig Alkohol in ein kleines Becherglas gespült. Auf Zusatz von Wasser tritt Ausscheidung eines farblosen Körpers ein. (Smp. 228).

---

[1]) Beim Diazotieren entstand geringe, gelbe Ausscheidung.

[2]) Aus dem Destillat wurde das Naphtol ausgesalzen und durch Smp. (89) identifiziert.

Reaktionen des farblosen Körpers.

In Alkohol ist er spielend löslich, auf Zusatz von Aether oder Benzol zur alkoholischen Lösung erfolgt Trübung. Beim Konzentrieren scheiden sich kompakte Krystalle aus. In Natronlauge. Natriumcarbonat. Ammoniak, Ammoniumcarbonat ist derselbe leicht löslich, mit Salzsäure erfolgt Ausscheidung.

Reaktionen des α-Naphtolfarbstoffs.

In Aether und Benzol ist er fast unlöslich, in Alkohol mässig, in Ammoniumcarbonatlösung nur sehr schwach löslich, so dass die Trennung des Farbstoffs von dem farblosen Körper (Smp. 228°) durch Auskochen des Filtrats in verdünnter Ammoniumcarbonatlösung bewirkt werden konnte.

Da indessen der Naphtholfarbstoff wegen der bei der Kuppelung durch das Alkali gleichzeitig eintretenden Umwandlung in den farblosen Körper nicht rein zu erhalten war, wandte ich mich dem β-Naphtolfarbstoff zu, der, wie allgemein beim β-Naphtol der Fall,[1] auch in essigsaurer Lösung entsteht, in welcher die Umwandlung nicht stattfindet.

Darstellung des Benzaldehydo-azo-β-Naphtols.

0,9 g o-Amidobenzaldehyd wurden in 350 ccm Wasser gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, auf 8° abgekühlt und mit 6,9 ccm 10% Salzsäure versetzt. Andererseits wurden 1,1 g β-Naphthol in 500 g Wasser in der Wasserbadwärme gelöst und in einem anderen Gefäss 100 g Natriumacetat in 100 g Wasser gelöst.

[1]) Chem. Zeit. 1897, 651.

Zu der auf 8° abgekühlten salzsauren Lösung des o-Amidobenzaldehyds wurde unmittelbar nach dem Salzsäurezusatz 5 ccm 10% Natriumnitritlösung in schnellem Tempo unter Umschütteln zugefügt und, da die Flüssigkeit noch nach einiger Zeit mit Jodkaliumstärkepapier Nitritreaktion gab, vom hierbei abgeschiedenen gelben Körper[1] schnell abfiltriert und portionenweise unter Umschütteln in die 40° warme, mit der filtrierten Na.acetatlösung versetzte, filtrierte β-Naphtollösung gegossen. Hierbei erfolgte die Ausscheidung des roten Farbstoffs. Zur vollständigen Abscheidung desselben wurde die Flüssigkeit noch 20 Min. auf dem Wasserbade bei ca. 40° unter Umschütteln gehalten und dann abgesaugt und ausgewaschen.

Das Filtrat roch nach Benzaldehyd.[2] Derselbe konnte als Hydrazon nachgewiesen werden. (Smp. 154°). Das mit Farbstoff verunreinigte Rohhydrazon wurde gereinigt durch freiwillige Verdunstung der Aetherlösung und mechanische Trennung der grossen Krystalle (I) des Hydrazons von den Farbstoffkrusten. Dann aus Alkohol (II) umkrystallisiert.

	Smp.		
I	II	III	IV
149—152°	125—154°	153—154°	152—154°

Der Farbstoff ist in wasserfreiem Chloroform spielend löslich. Aus dieser Lösung fällt derselbe auf Petrolätherzusatz in Flocken aus. In kaltem, wasser-

[1]) Der gelbe Körper giebt mit α-Naphthylamin in Eisessig rote Färbung wahrscheinlich o-Diazoamidobenzaldehyd.

[2]) Vgl. Entstehung von Tribrombenzol aus Tribromanilin (E. Bamberger).

freien Aether löst derselbe sich ziemlich schwer. An eine Reinigung durch Krystallisation aus organischen Lösungsmitteln war indessen nicht zu denken, da dieselben, wie die nachstehenden Versuche lehren, ihn mehr oder weniger in dasselbe farblose Produkt umwandeln.

Je 1 g des Farbstoffs wurden mit Essigäther, Aether, Benzol, Chloroform, Kalilauge, abs. Alkohol (auf jede Portion 20 ccm) 3 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen.

Bei Aether schnelle Zersetzung unter Ausscheidung eines weissen Körpers.

Bei Essigäther sofortige Zersetzung und Ausscheiden von weissem Körper.

Bei Benzol Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein gelblicher Körper ausscheidet.

Bei Chloroform wie bei Benzol.

Bei Kalilauge-Ausscheidung bräunlicher Körper.

Bei abs. Alkohol dunkle Lösung unter Ausscheidung eines gelblichen Körpers.

In allen Fällen zeigte die ausgeschiedene Substanz nach Lassaigne Stickstoffgehalt.

Smp.

Benzol, Aether, Essigäther, Chloroform, NaOH

210—215 °.

Hierdurch war zur Genüge erwiesen, dass Aether, Essigäther, Benzol etc. in gleicher Weise auf den Farbstoff umwandelnd einwirken.

Jedoch ist Aether den anderen Mitteln vorzuziehen, weil die Ausbeute am besten (55 %) ist und die Umwandlung schnell vor sich geht.

Das Filtrat des Umwandlungproduktes wurde eingedampft, der Rückstand mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kalilauge ausgeschüttelt. Die Kalilauge-Ausschüttelung giebt mit Diazosulfanilsäure intensive rotbraune Färbung (β Naphtol).

Deshalb wurde der oberflächlich trockene Farbstoff im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

Smp. des Farbstoffs 102—103°. Derselbe war bei den verschiedenen Darstellungen, offenbar infolge wechselnder Beimengungen etwas abweichend (97—98°).

Analysen des Benzaldehydoazo-β-Naphtol.

1) 0,149 Subst. gaben bei 15° u. 765 mm 11 ccm N
2) 0,0936 „ „ „ 15° „ 765,5 „ 7 „ „
3) 0,162 „ „ „ 15° „ 757,5 „ 11,8 „ „[1]
4) 0,1635 „ „ 0,4472 CO_2 u. 0,0742 H_2O
5) 0,1767 „ „ 0,5176 „ „ 0,0574 „

	Gefunden:					Berechnet
	1	2	3	4	5	für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:
% C	—	—	—	74,59	74,2	73,9
„ H	—	—	—	5,04	3,6	4,34
„ N	8,7	8,8	8,5	—	—	10,1

Da diese Analysen auf die Formel nicht stimmen, so lag die Vermutung nahe, dass der Farbstoff[2] noch

[1]) Zu Analysen 3 und 5 war neue Analysensubstanz dargestellt worden.

[2]) Die beiden Analysenfarbstoffe wurden nach 3wöchentlichem Liegen, ein dritter nach ca. 2-monatlichem Lagern geschmolzen.

Smp.		
1	2	3
108—196°	95—210°	200—218°

Also lagert sich der Farbstoff auch schon beim Aufbewahren in trockenem Zustande in das Oxyindazol um.

mit β-Naphtol verunreinigt ist. Es wurde nun versucht, das Naphtol nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen.

1,015 g des Analysenfarbstoffs wurden mit Aether im verschlossenen Erlenmeyerschen Kolben unter öfterem Schütteln mehrere Tage stehen gelassen. (Hierbei wurde der Farbstoff in das in Aether schwer lösliche Produkt umgewandelt, während das β-Naphtol in Lösung geht.)

Nach einigen Tagen wurde der Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Der Rückstand wurde in Natriumcarbonatlösung gelöst und aus der Lösung mit Salzsäure gefällt (ca. 0,7 g).

Aus dem Filtrat nebst Waschwässern wurde mit Wasserdampf das β-Naphtol abdestilliert, bis die Flüssigkeit mit Diazosulfanilsäure und Alkali keine Rotfärbung mehr gab. Das Destillierte wurde ausgeäthert, der Aether abdestilliert und der Rückstand gewogen (0,093 g).

	Smp.
des Rückstandes	β-Naphtol (Vgl. pr.)
119—122 °	122 °

Die Identität mit β-Naphtol ist also erwiesen.

Reaktionen des Umwandlungsprodukts.

Das durch Behandeln des Benzaldehydoazo β-Naphtols mit Aether etc. erhaltene Umwandlungsprodukt ist in Wasser fast unlöslich, in Ligroin unlöslich. In verdünntem Alkohol löst dasselbe sich beim Erwärmen leicht, beim weiteren Verdünnen in Nadeln wieder ausfallend, in Eisessig ist es in der Wärme leicht löslich.

Beim Abkühlen scheidet es sich in Blättchen ab. In Benzol und Chloroform unlöslich. In kalten Alkalien und Ammoniak, sowie in warmer Sodalösung löslich.[1] Aus dieser alkalischen Lösung wird dasselbe durch Salzsäure oder Essigsäure wieder ausgefällt, ohne sich im Ueberschuss derselben zu lösen.

Wird die verdünnt alkoholische Lösung des Umwandlungsprodukts mit Silbernitrat zusammengebracht, so tritt erst beim Erwärmen Reduktion unter Spiegelbildung ein.

Mit Sublimat tritt keine Reaktion ein.

Darstellung des Umwandlungsprodukts von benzaldehydo-azo-β-Naphtol.

Zum Umwandeln des Farbstoffs wurde Aether genommen, und zwar wurde dem Aether eine geringe Menge Wasser zugesetzt, weil ich zu beobachten glaubte, dass bei wasserhaltigem Aether die Einwirkung glatter von statten ging.

2 g Benzaldehydoazo-β-Naphtol wurden mit wasserhaltigem Aether 48 Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen und dann vom Niederschlag abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Aether nachgewaschen, bis derselbe farblos ablief. Den ausgewaschenen Rückstand löste ich in concentrierter, heisser Natriumcarbonatlösung, filtrierte ab und fällte aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure das Umwandlungsprodukt in fein

[1]) In feiner Verteilung auch in kalter Soda löslich.

verteiltem Zustande aus. Dasselbe wurde abgesaugt. Das trockene Produkt wurde am Rückflusskühler in der grade zur Lösung erforderlichen Menge Eisessig gelöst. Die ausgeschiedenen Blättchen (II) wurden nochmals aus Eisessig umkrystallisiert (III) und eine Probe des letzteren Produktes noch einmal aus verdünntem Alkohol (IV)

Smp.

I	II	III	IV
217—222 °		226—227 °	

unter Zersetzung und Gasentwickelung nach vorheriger Braunfärbung.

Das zweimal aus Eisessig umkrystallisierte Produkt wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

1) 0,1918 Subst. gaben 0,5105 CO_2 und 0,0841 H_2O
2) 0,1791 „ „ 0,4795 „ „ 0,0802 „
3) 0,1600 „ „ 0,4294 „ „ 0,0663 „
4) 0,1764 „ „ 0,4700 „ „ 0,072 „
5) 0,1642 „ „ 0,4402 „ „ 0,0668 „

6) 0,1639 Subst. gab. bei 12 ° u. 768 mm 13,5 ccm N
7) 0,1412 „ „ „ 10 ° „ 756 „ 12 „ „
8) 0,171 „ „ „ 14 ° „ 763 „ 13,8 „ „

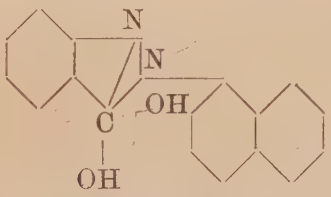
	1	2	3	4	5	6	7	8
% C	72,58	72,98	73,18	72,66	73,11	—	—	—
„ H	4,87	4,97	4,6	4,53	4,52	—	—	—
„ N	—	—	—	—	—	9,96	10,12	9,7

Berechnet[1] für			
$C_{17}H_{12}N_2O_2$:		$C_{17}H_{14}N_2O_2$:	
% C	73,9	% C	73,38
„ H	4,3	„ H	5,04
„ N	10,1	„ N	10,08

Der stets zu niedrige Kohlenstoffgehalt ist vielleicht durch sehr schwere Verbrennbarkeit bedingt. Die um 2 Wasserstoffatome reichere Formel, welche für Kohlenstoff besser stimmt, ist mit den für Wasserstoff gefundenen Werten nicht vereinbar.

Darstellung des Farbstoffumwandlungsprodukts in grösserem Masstabe direkt aus o-Nitrobenzaldehyd.

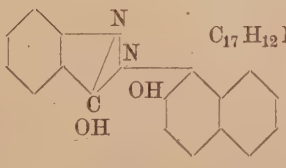
β-Oxynaphtyl-C-Iz-Oxyindazol.



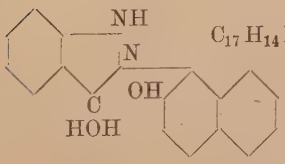
Aus 30 g o-Nitrobenzaldehyd wurde o-Amidobenzaldehyd dargestellt. Der im Destillat enthaltene o-Amidobenzaldehyd wurde auf Grund der früheren Ausbeutebestimmungen zu 16 g angenommen.

---

[1])



$C_{17}H_{12}N_2O_2$



$C_{17}H_{14}N_2O_2$

Das Destillat wurde mit Wasser soweit verdünnt, dass beim Abkühlen nur noch eine ganz schwache Trübung eintritt. Die schliesslich sich ergebende Flüssigkeitsmenge betrug 6 Liter. Dieselbe wurde in 4 gleiche Teile geteilt und jeder Teil einzeln auf Farbstoff verarbeitet.

Auf jede einzelne dieser Portionen wurden 31 ccm 10 % Salzsäure und 22,5 ccm 10 % Natriumnitritlösung genommen. Zu der auf 8° abgekühlten o-Amidobenzaldehydlösung wurde die Salzsäure und bald darauf das Nitrit (beides sehr verdünnt und mit Eis gekühlt) schnell hinzugefügt und in die ca. 40° warme mit 250 g Na. acetat versetzte Lösung von 495 g β-Naphtol in 2200 g Wasser unter Umschütteln schnell hineingegossen.

Nach 1—2 stündigem Stehenlassen der Flüssigkeit bei 50—60° unter öfterem Umschütteln wurde der Farbstoff abgesaugt, ausgewaschen, in Aether gethan und 48 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen.

Darauf wird das entstandene Umwandlungsprodukt abgesaugt, und wie vorher bei der Darstellung des Analysenprodukts geschildert, weiter behandelt.

Versuche mit dem Umwandlungsprodukt.

Beweis des Nichtvorhandenseins einer Aldehyd- resp. Ketongruppe durch Phenylhydrazin.

I.

Ein Molekül des neuen Körpers (0,27 g) wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 Molekül

(0,1 g) Phenylhydrazin, die mit einigen Tropfen Eisessig vermischt war, versetzt. Es tritt, auch beim Erwärmen, keine sichtbare Reaktion ein. Ich dampfte die Flüssigkeit bis zur Ausscheidung ein, der Niederschlag wurde abfiltriert und ausgewaschen (Smp. I). Der ausgewaschene Niederschlag wurde aus Eisessig umkrystallisiert (II).

	Smp.		
I	II	III	IV
	216 —	227°	

Die Identität dieses Produkts mit dem Umwandlungsprodukt ist also erwiesen. Also keine Aldehyd- resp. Ketongruppe vorhanden.

Die von dem ausgeschiedenen Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein gelblich braunes Oel von phenylhydrazinartigem Geruch zurück. Mit verdünnter Sälzsäure erhielt ich hieraus jedoch keine Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin, sondern Violettfärbung. Auch mit conc. Salzsäure trat keine Ausfällung ein.

II.

Eine Carboxylgruppe ist nicht vorhanden; der Versuch der Esterifizierung mittels gasförmiger Salzsäure verlief negativ.

0,3 g des Umwandlungsprodukts löste ich in wenig wasserfreiem Methylalkohol und leitete in die Lösung gasförmige Salzsäure ein.

Zum sorgfältigen Abschluss von Feuchtigkeit verschloss ich das Gefäss, in dem die Esterbildung vor sich gehen sollte, mit einem Rohr, das mit wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt war. Die Salzsäure wurde bis zur vollständigen Sättigung der methylalkoholischen Lösung eingeleitet und hierbei der Erlenmeyer-Kolben mit der methylalkoholischen Lösung[1] durch Eis gekühlt.

Das erhaltene Produkt wurde in Wasser gegossen; es erfolgt die Abscheidung eines weissen Körpers, der aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

	Smp.	
das erhaltene Prod., a. Eisessig	Ausgangs-material	Gemisch
	226—227°	

Das Ausgangsprodukt ist also unverändert geblieben, somit ist keine Esterbildung eingetreten, also auch wohl keine Carboxylgruppe vorhanden.

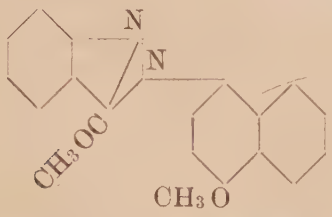
Da wegen der relativ schweren Löslichkeit des Körpers in Ammoniak die Vermutung nahe liegt, dass der Körper phenolartigen Charakter hat, so versuchte ich das Natriumsalz mit Jodmethyl zu ätherifizieren.

---

[1]) Auch beim längeren Stehenlassen und Kochen der HCl Holzgeistlösung trat keine Esterbildung ein.

Aetherifizierung (nach Williamson und Cahours.

Dimethyläther.



0,046 g Natrium (1 A) wurden in wenig absolutem Methylalkohol gelöst, in dieser Lösung wurden 0,55 g (1 Mol.) Umwandlungsprodukt aufgelöst, nach dem Abkühlen wurden noch 0,2—0,25 g (1,5 bis 2 Mol.) Jodmethyl hinzugefügt. Das Ganze wurde am Steigerohr einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht in der Kälte stehen gelassen.

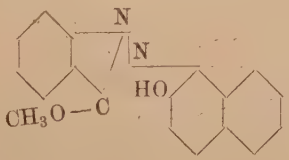
Am andern Morgen hatten sich grosse, schwere Krystalle ausgeschieden. Dieselben schmolzen auf Platinblech und verbrannten ohne Rückstand. In Natronlauge lösten sie sich sehr leicht, auch waren dieselben in Eisessig löslich.

	Smp:	
mit Jodmethyl erhalt. Körper.	Ausgangspr.	Gemisch
212—13°	227°	203—12°

Also hat das Umwandlungsprodukt mit Jodmethyl und Natrium reagiert.[1]

---

[1]) Der entstandene Körper ist vielleicht der Monoäther



weil derselbe in NaOH löslich ist.

Nun wurden 0,23 g Natrium in ca. 8 ccm absolutem Methylalkohol im Bombenrohr gelöst, in dieser Lösung das mit etwas absolutem Methylalkohol angeschüttelte Umwandlungsprodukt (2,75 g) aufgelöst, in die abgekühlte Flüssigkeit 1,77 g Jodmethyl gebracht, zugeschmolzen und 24 Stunden im Wasserbade bei 90° erhitzt.

Gleichzeitig wurden 1,37 g Substanz mit 0,23 g Natrium und 1,77 g Jodmethyl in derselben Weise behandelt, jedoch nur 12 Stunden erhitzt.

Beide Schiessröhren wurden geöffnet und der Inhalt in verdünnte Natronlauge gegossen. In letzterem Falle entstand eine reichliche Ausscheidung. Dieselbe wurde abgesaugt. In letzterem Falle wurden etwa 80 % Rohausbeute erhalten. Das Filtrat wurde mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. In letzterem Falle entstand nur eine geringe Fällung, die nach Auflösen und Fällen aus Natriumcarbonatlösung durch den Schmelzpunkt als nicht in Reaktion gegangenes Ausgangsprodukt nachgewiesen wurde. Die vereinigten Rohprodukte des Aethers (aus den beiden Bombenrohren) wurden in wenig Benzol am Rückflusskühler gelöst, vom Ungelösten ab-, in viel heisses Ligroin (130—140 Sdp.) hineingegossen und mit demselben einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Dann goss ich die Ligroinlösung von den ausgeschiedenen Verunreinigungen ab und destillierte den grössten Teil des Ligroins ab, bis beim Abkühlen reichliche Krystallausscheidung eintrat. Hierauf wurde nochmals bis zur völligen Lösung erwärmt, und die Lösung wurde in ein heisses Becherglas gegossen. Beim Abkühlen scheidet sich der Aether aus. (Smp. I.) Derselbe wurde noch

2 Mal aus wasserfreiem Methylalkohol umkrystallisiert (II u. III), dann noch einmal aus hochsiedendem Ligroin, (IV) eine Probe des letzteren Produktes noch einmal aus Methylalkohol.

		Smp.		
I	II	III	IV	V
175—81°	186—88°	187—88°	189—90°	189—90°
fangen schon vorher zu sintern an			sintern nicht vorher	

Das zwei Mal aus Methylalkohol und einmal aus Ligroin umkrystallisierte Produkt wurde bis 100° zur Gewichtskonstanz gebracht und analysiert.[1]

Der Aether wurde auf Jod geprüft, ergab jedoch weder mit Kupfer noch mit Kalk Jodreaktion.

Analysen des Methyläthers des Umwandlungsprodukts.

1) 0,1641 g Subst. gab. bei 14° u. 772,8 mm 12,5 ccm N
2) 0,1347 „ „ „ 0,3713 g CO_2 u. 0,0677 g H_2O
3) 0,1237 „ „ „ 0,3423 „ „ „ 0,0631 „ „

	Gefunden.		
	I.	II.	III.
% C	—	75,17	75,46
„ H	—	5,58	5,66
„ N	9,11	—	—

Vergleich der für den Aether gefundenen Analysenwerte mit den für Mono-, Di- und Triäther berechneten Zahlen.

	Mono-	Di-	Tri-Aether
$C_{17}H_{14}N_2O_2$	$C_{18}H_{16}N_2O_2$	$C_{19}H_{18}N_2O_2$	$C_{20}H_{20}N_2O_2$
% C	73,97	74,5	75
„ H	5,47	5,88	6,25
„ N	9,58	9,15	8,75

[1]) Derselbe krystallisiert in glasglänzenden, etwas gelblichen, vierseitigen Prismen mit viereitigen Doppelpyramiden. Er ist in Wasser unlöslich, in Methylalkohol sehr leicht, in Ligroin und in Aether sehr schwer löslich.

	Mono-	Di-	Tri-Aether
$C_{17}H_{12}N_2O_2$	$C_{18}H_{14}N_2O_2$	$C_{19}H_{16}N_2O_2$	$C_{20}H_{18}N_2O_2$
% C	74,48	75,00	75,47
„ H	4,82	5,26	5,66
„ N	9,64	9,21	8,8

Da die berechneten %-Zahlen der drei Aether zum Teil so wenig differieren, dass diese Differenzen innerhalb der Fehlergrenze der Analyse liegen, konnte aus diesen Analysen allein kein sicherer Schluss gezogen werden. Wegen Analogie mit dem Benzyläther (siehe später) und wegen der Unlöslichkeit in Natronlauge ist Di-äther anzunehmen und zwar $C_{19}H_{16}N_2O_2$.

Versuch, die Anzahl der Methoxylgruppen nach Zeisel zu bestimmen.

Um die Anzahl der im Methyläther vorhandenen Methoxylgruppen zu bestimmen wandte ich die Zeiselsche Methode an.

Nach derselben werden 0,2 bis 0,3 g Substanz mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure in einem Fraktionierkolben im Oelbade erwärmt. Das knieförmig nach unten gebogene seitliche Rohr desselben ist an einen Kohlensäureapparat angeschlossen, so dass während der ganzen Operation durch den Apparat ein langsamer Strom reiner, trockener Kohlensäure (3 Blasen in 2 Sekunden) geht.

Die im Fraktionierkolben entwickelten Dämpfe passieren zunächst einen schräg aufwärts gerichteten[1]

[1]) Um das Zurückfliessen der ev. übergerissenen Jodwasserstoffsäure und Substanz zu ermöglichen.

Kühler, der mit Wasser von 40—50° gespeist wird, darauf einen Liebig'schen Kugelapparat, der in Wasser suspendierten, amorphen Phosphor (0,3—0,5 g) enthält und im Wasserbade auf 50—60° erwärmt wird (hier wird Jod und Jodwasserstoffsäure zurückgehalten).

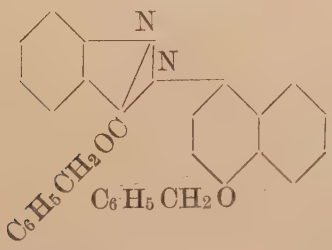
Aus dem Kugelapparat gelangt das nun übrig bleibende Jodmethyl in alkoholische Silbernitratlösung, in der es Jodsilber abscheidet. Aus dem gefundenen Jodsilber kann man die Anzahl der vorhandenen Methoxylgruppen berechnen. (1 Mol. Jodsilber = 1 Mol. Methoxyl).

1. Substanz 0,238. Gefunden Jodsilber = 0,2992 1,6 Methoxyl.

2. Substanz 0,2274. Gefunden Jodsilber = 0,2716 1,5 Methoxyl.

Da auch mit Hilfe der Methoxylbestimmung keine befriedigenden Resultate zu erzielen waren, wandte ich mich der Darstellung des Benzyläthers zu, bei dessen verschiedenen Aethern die Differenzen der Analysenzahlen so gross sind, dass durch die Analyse allein ein sicherer Schluss möglich ist.

Dibenzyläther.



2,78 g (1 Mol) Umwandlungsprodukt wurden in einer Auflösung von 0,46 g (2 Atome) Natrium in Aethyl-

alkohol in einem Bombenrohr gelöst, zur erkalteten Lösung wurden 3,1 g (2 Mol.) Benzylchlorid zugefügt und die zugeschmolzene Bombe 24 Stunden im Wasserbad auf 80—90° erhitzt.

Nach dem Oeffnen wurde der Bombeninhalt in verdünnte Natronlauge gegossen und solange digeriert, bis die sich zuerst ausscheidende Masse in einen bröcklichen, braunen Körper verwandelt war. Die bröckliche Masse wurde abgesaugt und einige Stunden zur Entfernung des anhaftenden Benzylchlorids mit wenig Aether digeriert.

Nach dem Absaugen des Aethers und Nachwaschen wurde der Rückstand mit hochsiedendem Ligroin am Rückflusskühler extrahiert, und die Lösung in ein heisses Becherglas gegossen. Beim Erkalten schieden sich gelbliche Krystalle aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit Aether nachgewaschen (Smp. I.). Die durch Nachwaschen mit Aether weiss gewordenen Krystalle wurden nochmals aus Ligroin (II), darauf noch einmal aus Alkohol (III) umkrystallisiert. Von dem letzten Produkte wurde eine Probe noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert (IV) und hiervon noch eine Probe aus Ligroin (V).

Smp.				
I	II	III	IV	V
126—135°			137 — 138°	

Das einmal aus Alkohol umkrystallisierte Produkt wurde im Luftbad eine Stunde auf 50—60° erwärmt und im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

Der Benzyläther scheidet sich aus Aether in Nadeln und Blättchen aus, aus Alkohol in kleinen, konzentrisch gruppierten Nädelchen.

Ausbeute ca. 2 g Ester (aus Ligroin umkrystallisiertes Rohprodukt).

Analysen.

1. 0,1411 g gaben 0,4215 CO_2 und 0,0657 H_2O
2. 0,1792 „ „ 0,5379 „ „ 0,0883 „

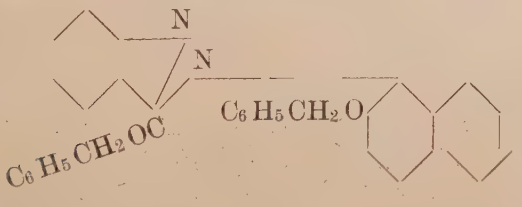
Berechnet für

	Monoäther		Diäther	
	$C_{24}H_{18}N_2O_2$	$C_{24}H_{20}N_2O_2$	$C_{31}H_{24}N_2O_2$	$C_{31}H_{26}N_2O_2$
% C	78,6	78,2	81,57	81,22
% H	5,0	5,4	5,26	5,6

Gefunden:

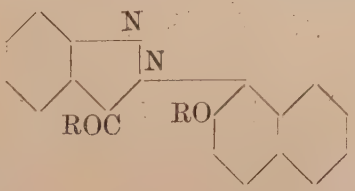
	I.	II.
% C	81,47	81,86
% H	5,17	5,74

Die Analysenergebnisse lassen auf den Di-äther des wasserstoffärmeren Umwandlungsprodukts

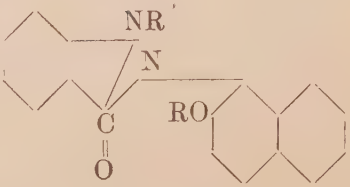


schliessen.

Dass dem Benzyläther die Oxyindazolformel



und nicht die tautomere (vgl. Acetessigester) Indazolonformel



zukommt, wurde durch folgenden Versuch bewiesen. Reiner Dibenzyläther wurde in alkoholischer Lösung mit etwas Phenylhydrazin und Essigsänre eine halbe Stunde auf 70° erwärmt. Es tritt keine Ausscheidung ein. Der nach Verjagen des Alkohols erhaltene Rückstand wurde ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, worin derselbe, wie das Ausgangsprodukt leicht löslich ist. Smp. 135—38°, Ausgangsprod. 137—38,5°, Mischg. 135—38°. Die Identität mit dem Ausgangsprodukt ist also erwiesen. Da keine Hydrazonbildung stattgefunden, ist Indazolonformel ausgeschlossen. (Dasselbe gilt natürlich auch vom Dimethyläther).

Reduction des Dibenzyläthers mit Jodwasserstoffsäure und amorph. Phosphor.

0,5 g Benzyläther wurden mit 3 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 0,1 g amorph. Phosphor im Reagensglas am Steigrohr erhitzt. Nach einiger Zeit trat Bildung einer zähen, schwarzen, Masse ein, die allmählich dünnflüssiger und heller wurde und schliesslich einen gelbgefärten, festen Körper ausschied.

Das Kochen wurde 5 Stunden fortgesetzt. Nachher wurde die abgekühlte Flüssigkeit durch ein Hartfilter abgesaugt, der Filterrückstand durch Auswaschen mit schwefliger Säure und nachheriges Nachwaschen mit Wasser von Jod befreit. Den hellgewordenen Rückstand zerrieb ich und schüttelte denselben 5 Minuten mit conc. Kalilauge, dann wurde abgesaugt und ausgewaschen.

Schüttelt man eine Probe des Rückstandes mit Alkohol, so entsteht eine schwach gelbe Lösung, die prachtvoll blau fluoresziert. Bei tropfenweisem Zusatz von Wasser entsteht eine Färbung, die beim Erwärmen wieder in Lösung geht.

In Aether, Benzol und Toluol erfolgt ebenfalls Lösung unter Fluoreszenz; beim Verdampfen des Toluols scheidet sich der Körper in Nadeln aus.

Das mit Kalilauge gereinigte Produkt extrahierte ich einige Male mit Aether am Rückflusskühler. Von den vereinigten Aetherauszügen wurde der Aether fast vollständig abdestilliert, der Rückstand in Alkohol gelöst, mit Wasser versetzt und erwärmt, bis die zuerst eingetretene Färbung wieder verschwunden war.

Die mit Wasser versetzte alkoholische Lösung wurde mit Kohle längere Zeit gekocht und filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Ausscheidung von Krystallen eingedampft. Die abgesaugten Krystalle

---

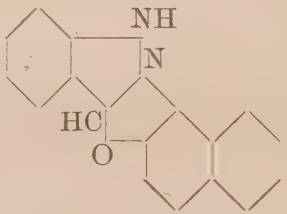
[1]) Das Kalilauge-Filtrat ergab, mit Salzsäure übersättigt, keine Färbung; also ist kein Umwandlungsprodukt zurückgebildet worden, sondern ein neuer Körper entstanden.

wurden in Eisessig gelöst und durch Abkühlen zum Auskrystallisieren gebracht.

Smp. des Benzyläther - Reduktionsprodukts (aus Eisessig) 144°.

Reduktion des Umwandlungsprodukts mit Jodwasserstoffsäure und amorph. Phosph.

Anhydro β-oxynaphtyl-C-Iz-oxydihydroindazol.



10 g Umwandlungsprodukt wurden mit 15 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 1,5 g amorphem Phosphor im Rundkolben am Steigerohr gekocht. Die hierbei auf tretenden Erscheinungen waren dieselben, wie bei der Benzylätherreduktion.

Nach 3stündigem Kochen wurde die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, abgesaugt und der Rückstand mit schwefliger Säure und Natronlauge analog dem Benzylätherprodukt gereinigt.

Der mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Rückstand wurde mit Aether nochmals extrahiert, die vereinigten Auszüge auf ein kleines Volumen eingeengt, dann Ligroin zugesetzt und bis zur Trübung weiter abdestilliert. Der trüben Ligroinlösung wurden einige Tropfen Ligroin zugesetzt und bis zur Klärung derselben erwärmt.

Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus (Smp I). Dieselben werden in Alkohol gelöst, tropfenweise Wasser bis zur Trübung zugesetzt und bis zur Lösung erwärmt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden concentrisch gruppierten gelblichen Nadeln (Smp. II) wurden nochmals aus verdünntem Alkohol unter Kohlezusatz umkrystalliert (III) und eine Probe hiervon aus Ligroin (IV).

Smp. des Reduktionsprodukts.[1]

I	II	III	IV
142—143°		143 sint.	
		144—145 Smp.	

Eigenschaften des Reduktionsprodukts.

Mit conc. Schwefelsäure tritt schwach gelbliche Lösung mit grünlichgelber Fluoreszenz (wie beim Uranglas) ein. (Ebenso löst viel conc. Salzsäure unter eben solcher Fluoreszenzerscheinung. Da indessen auf Wasserzusatz die Substanz wieder ausfällt, ist ihre Basizität nur wenig ausgeprägt).

Die conc. Schwefelsäurelösung gab mit Kaliumbichromat keine karakteristische Veränderung. Auf Zusatz von Salpeter zur schwefelsauren Lösung verschwindet die Fluoreszenz, die Lösung bleibt schwach

[1]) Smp. des Reduktionsprodukts aus

I	II	III	IV
Methyläther	Benzyläther	Umwandlungsprodukte	(II—III)
146—147	144	144—45	144—45

Hiernach scheint der aus dem Umwandlungsprodukt mit HI und P entstandene Körper mit dem auf dieselbe Weise aus dem Methyl- resp. Benzyläther entstandenen Produkt identisch zu sein.

gelb. Die Substanz erwies sich, mit Kupferoxyd in der Flamme erhitzt, als jodfrei. In gesättigt wässrig-alkoholischer Lösung tritt weder mit Silbernitratlösung, noch mit Quecksilberchloridlösung[1] ein Niederschlag ein. In neutralen organischen Lösungsmitteln, (Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Ligroin) ist der Körper mit intensiver, prachtvoller blauer Fluoreszenz löslich.[2]

Die blaue Fluoreszenz der alkoholischen Lösung wurde auf Zusatz von wenig conc. Natronlauge oder wenig Säure schwächer, aber war noch zu erkennen. Bei weiterem Zusatz, sowohl von Salzsäure, als von Natronlauge verschwindet die Fluoreszenz völlig. Bei weiterem Zusatz von Natronlauge zur mit Naironlauge versetzten Lösung tritt keine Veränderung ein; bei weiterem Zusatz von viel conc. Salzsäure zur Salzsäurelösung trat jedoch grüne Fluoreszenz ein. (Die letztere beruht offenbar auf einer Chlorhydratbildung, entsprechend der Sulfatbildung in der conc. schwefelsauren Lösung und kommt dem

[1]) Charakteristische Reagentien auf Indazole.

[2]) In Eisessig mit mässig starker, blauer Fluoreszenz; in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Dimethylanilin ohne jede Fluoreszenz. Die Fluoreszenz der alkoholischen Lösung verschwindet durch einen Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff. Beim Kochen tritt die Fluoreszenz allmählich in voller Stärke wieder ein, in demselben Maasse, wie Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff verdampfte. Ebens fluoresziert der Rückstand der Schwefelkohlenstofflösung des Jodwasserstoffsäure-Produkts beim Lösen in Alkohol wieder stark blau. Auch die Lösung des Jodwasserstoffsäure-Produkts in Aether, Benzol, Essigäther wird durch Schwefelkohlenstoff vollkommen entfluoresziert. Die Ursache der Entfluoreszierung ist entweder eine lockere chemische Verbindung zwischen Jodwasserstoffsäure-Produkt und Schwefelkohlenstoff etc., die schon beim Verdampfen des Lösungsmittels in ihre Komponenten zerfällt, oder eine physikalische Ursache.

Basenion zu, während die blaue Fluoreszenz der nicht ionisierten Substanz eigen ist).

In conc. Natronlauge ist die Substanz anscheinend nicht löslich und deshalb das Verschwinden der Fluoreszenz durch Lauge nicht erklärlich.

Es sind also zwei verschiedene, nicht fluoreszierende Lösungen möglich, aus denen durch das entgegengesetzte Agens blaue Fluoreszenz hergestellt wird.

Um die blaue Fluoreszenz der neutralen Lösung zum Verschwinden zu bringen, ist anscheinend eine grössere Menge conc. Salzsäure als conc. Natronlauge erforderlich.

Das Jodwasserstoffsäure-Produkt in etwa 80% Essigsäure gelöst, giebt mit Natriumnitrit intensive Orangefärbung. Die Fluoreszenz ist verschwunden. Auf Zusatz von Wasser oder verd. Salzsäure tritt keine Veränderung ein; in alkalische α-Naphtollösung gegossen, entsteht ein dunkelroter Farbstoff, der in Alkohol mit himbeerroter Farbe löslich ist. Obige orangefarbene Diazoniumlösung zeigt mit überschüssiger Sodalösung keine Farbenveränderung, dagegen beim Versetzen mit 10% Natronlauge im Ueberschuss vollkommene Entfärbung unter Ausscheidung farbloser Flocken. Dieselben wurden abgesaugt. Das Filtrat wird mit überschüssiger Essigsäure wieder gelb. Die Flocken werden beim Auswaschen mit Wasser gelb und lösen sich darin.

Der mit Natronlauge entstehende Niederschlag ist vielleicht ein Diazotat, (Natriumsalz), welches durch

Wasser wieder hydrolytisch gespalten wird und durch Essigsäure wieder in die Diazoniumverbindung verwandelt wird. Die Reaktion des Jodwasserstoffsäure-Produkts mit salpetriger Säure verläuft also irregulär; anscheinend entsteht eine in Lösung orangefarbene Diazoniumverbindung und nicht der erwartete Nitrosokörper.

In Wasser ist das Reduktionsprodukt höchstens spurenweise löslich, da minimale Fluoreszenz zu beobachten war. Die wässrige Lösung reagiert ebenfalls weder mit Silbernitrat noch mit Quecksilberchlorid, mit denen die Indazole Niederschläge geben.

Das Reduktionsprodukt ist spurenweise mit Wasserdampf flüchtig. Beim Abkühlen des Destillats tritt keine Ausscheidung ein, jedoch eine schwache, bläuliche Fluoreszenz.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin reagiert das Produkt weder in essigsaurer noch in alkoholischwässriger Lösung; auch nicht in der Wärme.

Analysen des Entwickelungsprodukts von Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf das Umwandlungsprodukt.

Das aus verdünntem Alkohol mit Kohle umkrystallisierte, im Vakuum gewichtskonstant gemachte Produkt wurde analysiert.

1. 0,1694 g Subst. gaben 0,4893 CO_2 und 0,0696 H_2O
2. 0,1223 „ „ „ 0,352 „ „ 0,0483 „
3. 0,1564 „ „ „ 0,4527 „ „ 0,0718 „
4. 0,2423 „ „ „ bei 23,5° u. 762 mm 23 ccm N

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O$[1]:	$C_{17}H_{10}N_2O$:
% C	78,46	79,06
% H	4,62	3,87
% N	10,76	10,85

gefundene Analysenwerte:

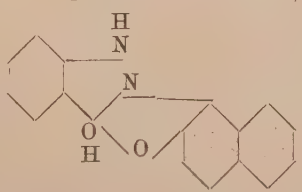
	I	II	III	IV
% C	78,77	78,49	78,88	—
% H	4,56	4,38	5,1	
% N	—	—	—	10,74.

Nachtrag.

Bisher war nachgewiesen, dass Sauerstoff im Jodwasserstoffprodukt weder als Carboxyl, noch als Carbonyl, noch phenolisches Hydroxyl vorhanden ist. Der Nachweis, dass der Sauerstoff auch nicht als alkoholisches Hydroxyl vorhanden, ist in folgendem versucht, jedoch nicht ganz sicher gelungen.

a) mit Essigsäureanhydrid in der Kälte gelöst, tritt intensive Fluoreszenz ein, die auch nach einigem Stehen noch erhalten blieb. Nach fünfminutenlangem Kochen war die Fluoreszenz verschwunden und kehrte

[1]) Wahrscheinlich $C_{17}H_{12}N_2O$



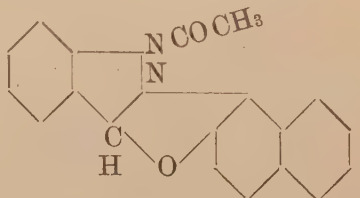
Erklärung siehe Einleitung.

beim Erkalten nur zu geringem Teil wieder, wobei Ausscheidung langer, weisser, weicher Nadeln eintrat. Dieselben wurden abgesaugt. Smp. 200—202°.

Letzteres Produkt ist in kaltem Alkohol mit kaum sichtbarer Fluoreszenz (wohl von etwas beigemengtem Jodwasserstoffsäure Produkt) löslich. Beim Kochen und Abkühlen stärkere Fluoreszenz (vielleicht infolge teilweiser Verseifung), in conc. Schwefelsäure mit der grünen Fluoreszenz des Uranglases (wie Jodwasserstoffsäureprodukt, wohl auch infolge Verseifung) löslich.

Die alkoholische Lösung des Produkts (Smp. 202) mit Natronlauge gekocht ergab ein in Alkohol fluoreszierendes Produkt. Smp. 193,5—200,5°, also zur Hauptsache unverändert; dagegen entsteht durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure ein Produkt vom Smp. 131 bis 145° und intensiv. Fluoreszenz in Alkohol (wahrscheinlich zum grössten Teil zu Jodwasserstoffsäureprodukt verseift).

Also ist das Jodwasserstoffsäureprodukt durch Essigsäureanhydrid verändert (vermutlich acetyliert), jedoch ist wahrscheinlich keine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden, weil in diesem Falle schon in der Kälte Entfluoreszierung und Verseifung mit alkoholischem Natron eingetreten. Aus diesem Grunde kommt diesem Acetylprodukt vielleicht die Formel

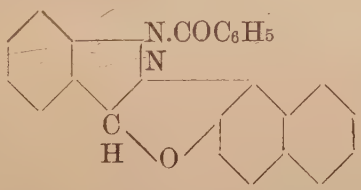


zu.

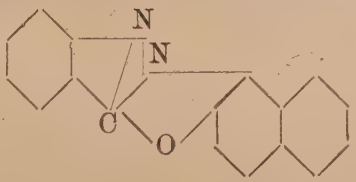
b) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Schotten-Baumann.)

Das Jodwasserstoffsäureprodukt wurde in ätherischer Lösung mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge geschüttelt. Der Aetherrückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es scheiden sich zu Warzen gruppierte Nädelchen aus. Dieselben wurden abgesaugt Smp. 182 bis 184,5°. In konzentrierter Schwefelsäure sind dieselben mit kaum merklicher grüner Fluoreszenz löslich, die nach einigem Stehen (infolge Verseifung) etwas stärker wurde, jedoch weit schwächer war als die des Jodwasserstoffsäureprodukts. In neutralen organischen Lösungsmitteln ist der Körper (184,5 Smp.) mit kaum wahrnehmbarer Fluoreszenz löslich. (Offenbar wegen Spuren anhaftenden Jodwasserstoffsäureprodukts).

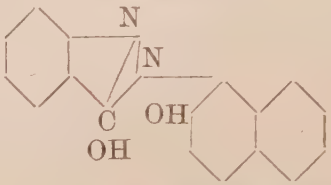
Da die Anwesenheit einer alkoholischen Hydroxylgruppe ausser dem unter a) angegebenen Gründen auch noch deshalb unwahrscheinlich ist, weil die dann erforderliche Formel $C_{17}H_{14}N_2O$ nicht mit den Analysen übereinstimmt, so ist auch hier die Substitution des Imidowasserstoffatoms wahrscheinlich.



Die Acetylierbarkeit und vor allem die Benzoylierbarkeit des Jodwasserstoffsäureprodukts liefern den Beweis, dass dieses nicht

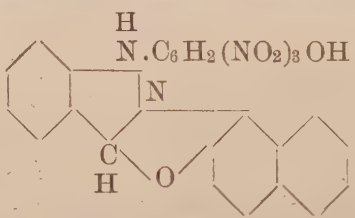


sein kann, da in diesem Falle kein substituierbares Wasserstoffatom vorhanden wäre. Es müsste da bei dieser Formel eine Aufspaltung zu



stattfinden; dies ist jedoch ausgeschlossen, da das aus dem Jodwasserstoffsäureprodukt erhaltene Acetylprodukt mit dem aus Oxyindazol dargestellten Acetylprodukt[1] nicht identisch ist und mit alkoholischer Schwefelsäure auch wieder einen in Alkohol fluoreszierenden Körper giebt.

Darstellung des Pikrats aus dem Reduktionsprodukt durch Jodwasserstoffsäure.



Angewandt wurden 1 Molekül Reduktionsprodukt (0,52 g). 2 Moleküle[2] Pikrinsäure (0,92 g).

Die heissen, filtrierten alkoholischen Lösungen wurden zusammengegossen. Schon in der Hitze schieden sich prächtige, gelbe Nadeln aus, die abgesaugt, vorsichtig ausgewaschen uud gewogen wurden. (0,8 g) Eine Probe davon wurde aus Benzol umkrystallisiert.

---

[1]) Siehe S. 53.

[2]) weil bei der Darstellung auf die Möglichkeit eines Dipikrats Rücksicht genommen werden musste.

Smp.	
Rohprodukt	aus Benzol
198—200°	199—200°

Das gut ausgewaschene Rohprodukt wurde bei 60° getrocknet und im Vakuum zur Konstanz gebracht.

1. 01124 g gab. bei 20 u. 766 mm 13,4 ccm N
2. 0143 „ „ „ 12 „ 766,5 „ 16,5 „ N

Gefunden: 1. 13,74% N. 2. 13,81% N.

Berechnet (Monopikrat)

für $C_{17}H_{12}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$: 14,28% N.

Versuch, das Umwandlungsprodukt mit Schwefelsäure zu anhydrisieren.

0,2 g mit Natriumcarbonat gereinigtes Umwandlungsprodukt wurden mit 30% Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der Rückstand wurde abgesaugt derselbe hat sein Aussehen gegen vorher kaum verändert, ist auch in verdünnter, kalter Natronlauge sowie in Sodalösung löslich.

Smp.			
d. abgesaugten Rückstand	a. Eisessig	Umwandlungsprod. a. Eisess.	II und III gemischt
216°	222—26°	226—27°	223—26°

Es hat also keine Einwirkung stattgefunden, somit ist auf diesem Wege keine Anhydrisierung zu erzielen.

Einwirkung von Salzsäure auf das β-Oxy-Naphthyl-Oxyindazol.

0,5 g des Umwandlungsprodukts wurden mit 15 ccm conc. Salzsäure 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser

verdünnt und abgesaugt. Den Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge fünf Minuten geschüttelt, wobei der grössere Teil desselben in Lösung ging. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand, zeigt in Alkohol gelöst, prachtvolle Fluoreszenz.

Während das Oxyindazol mit conc. Salzsäure nur zum geringen Teil reagierte, trat bei Parallelversuch mit conc. Bromwasserstoffsäure völlige Umwandlung des Oxyindazols ein.

Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure auf das Oxy-Naphtyl-oxyindazol.

10 g trocknes β-Naphtyl-oxy-indazol wurden mit 25 ccm conc. Bromwasserstoffsäure am Rückflusskühler unter öfterem Umschütteln gekocht. Nach einigen Minuten trat Bildung einer schwarzen Schmiere ein, die nach ca. einer Viertelstunde in eine gelbliche, krystallinische Masse überging. Nach zweistündigem Erhitzen wurde der mit Wasser verdünnte Kolbeninhalt abgesaugt.[1]

(Aus dem Filtrat wurde das nicht in Reaktion gegangene Oxyindazol (ca. 1 g) mit Salzsäure ausgefällt).

Eine Probe des ausgewaschenen und getrockneten Rückstandes wurde mit Benzol extrahiert, wobei nur ein geringer Teil in Lösung ging, aus der beim Einmengen Nadeln auskrystallisierten.

Eine Probe des in Benzol **nicht** in Lösung Gegangenen Smp. 295—310° wurde mit Alkohol, eine andere mit NaOH eine Weile gekocht.

[1]) Das Filtrat wurde mit Natriumacetat bis zur Fällung versetzt. Der aus Benzol umkrystallisierte geringe Niederschlag (Smp. 181 – 208) ist identisch mit dem Bromwasserstoffsäureprodukt.

Smp.

I	II	III	IV	V	IV
Benzol lösl. Pr. Nadl.	Benzol unl. Prd. m.Alkoh.	Benzol unl. Prd. m.NaOH	II aus Benzol.	Gem. v. I u. IV.	Im. NaOH gekocht
206-220	196-205	181-201	208-222	208-217	206-20

Da also sowohl Alkohol, wie Natronlauge das in Benzol unlösliche Produkt zu spalten vermögen und das Spaltungsprodukt mit dem benzollöslichen Produkt offenbar identisch ist; da ferner nachgewiesen war, dass das benzollösliche Produkt durch Kochen mit Natronlauge keine Veränderung erleidet, so wurde nun das gesamte Rohprodukt mit Natronlauge eine Viertelstunde gekocht, filtriert, ausgewaschen und getrocknet.

Der Rückstand wurde aus Ligroin (Smp. I) dann aus verdünntem Alkohol und Kohle (II), darauf aus gewöhnlichem Alkohol (III) und schliesslich aus Ligroin (IV) umkrystallisiert.

Smp.

I	II	III	IV
155—172	190—222	208—222	213—222

Die Gesamtmenge des letzt erhaltenen Produkts wurde noch einmal aus Ligroin umkrystallisiert, eine Probe davon noch einmal aus Ligroin und das letzte Produkt noch einmal aus Alkohol.

Smp.

Ligroin (1)	Ligroin (2)	Alkohol
(218—226)		

Das noch einmal aus Ligroin umkrystallisierte Produkt wurde mit Petroläther gewaschen, im Luftbad zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

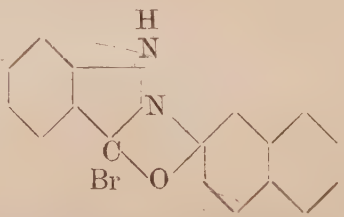
0.1957 g Substanz ergab. 0,1298 g Ag Br = 28,2% Br.
0,2355 g Substanz ergab. 0,138 g Ag Br[1] = 24,9% Br.
Berechnet für $C_{17} H_{11} N_2 O Br$[2]. Br = 23,6%.

Das Bromprodukt ist in conc. Schwefelsäure mit schöner, grüner Fluoreszenz löslich; in Alkohol schwer löslich mit blauer Fluoreszenz. Auf Zusatz von conc. Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Bromprodukts erfolgt ein Niederschlag, der durch überschüssige Salzsäure nicht wieder in Lösung geht. Das Bromprodukt ist also anscheinend geringer basisch, als das mit Jodwasserstoffsäure erhaltene Produkt.[3]

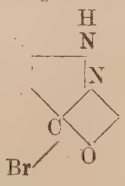
---

[1]) bei der zweiten Br-Bestimmung war andre Substanz genommen worden.

[2])



[3]) Dies würde sich daraus erklären lassen, dass durch das beim Bromprodukt aus Indazol gebundene Bromkohlenstoff

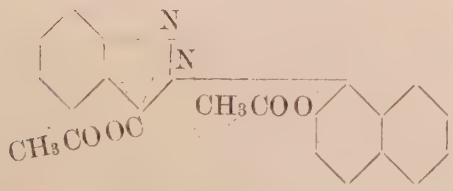


(beim Jodwasserstoffprodukt

die Basizität abgeschwächt wird.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das 3-Oxy Naphtyl-oxyindazol.

Diacetylprodukt.



2,78 g trockenes Oxyindazol wurden mit 7,5 g Essigsäureanhydrid im trockenen Erlenmeyerschen Kolben am Rückflusskühler unter Umschütteln in der Hitze gelöst, noch ca. 10 Minuten erwärmt. Die Lösung wurde unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen.[1] Es entsteht Ausscheidung einer braunen harzigen Masse. Dieselbe wurde kräftig mit der wässrigen Flüssigkeit verrührt und absetzen gelassen. Daraut wurde die überstehende milchige Flüssigkeit abgegossen und die zurückbleibende harzige Masse nochmals in derselben Weise mit kaltem Wasser behandelt, wobei ein bröcklicher Körper entstand. Derselbe wurde zu Pulver zerrieben, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Die Lösung des trocknen Rückstandes in wenig Benzol wurde mit Ligroin versetzt und die Flüssigkeit bis zur Verjagung des Benzols erwärmt. Dann wurde die heisse Ligroinlösung in ein heisses Becherglas filtriert.

Beim Erkalten scheiden sich zu Warzen gruppierte Nädelchen aus.

---

[1]) Vorteilhafter scheint es zu sein, das überschüssige Essigsäureanhydrid nach Zusatz von etwas Alkohol nach Beendigung der Acetylierung zu verjagen und dann mit Wasser zu versetzen.

Smp.

Rohprodukt	aus Benzol-Ligroin
158—165	172—174

Das Ligroinprodukt wurde noch einmal aus Ligroin (I) und dann noch aus Alkohol (II) umkrystallisiert. Eine Probe des letzteren noch einmal aus Alkohol (III) und Probe davon aus Ligroin (IV).

I	II	III	IV
169—178		177—178½	
Smp. mit rot. Farbe		Smp. mit bräunlichgelber Farbe	

Das einmal aus Alkohol umkrystallisierte Produkt[1] (177—178,5 Smp.) wurde zerrieben, im evacuierten Exsiccator zur Gerichtskonstanz getrocknet und analysiert.

Die Ausbeute des Analysenprodukts beträgt ungefähr 25 % des angewandten Ausgangsmaterials.

Analysen des Acetylprodukts.

1) 0,1968 Substanz gaben 0,5009 CO_2 u. 0,085 H_2O
2) 0,1596 „ „ 0,4105 „ „ 0,069 „
3) 0,1204 „ „ 0,3060 „ „ 0,0551 „
4) 0,1889 Subst. gab. bei 18,5° u. 757 mm 12,9 ccm N
5) 0,1882 „ „ „ 21 „ 771 „ 12,8 „ „
6) 0,111 „ „ „ 22 „ 771 „ 7,8 „ „

[1]) Zur Entscheidung, ob dem Acetylprodukt die Oxyindazol- oder Indazolonformel (vergl. Benzyläther) zukommt, wurde derselbe in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure ½ Stunde auf 50—60° erwärmt. Der nach Verdampfen des Alkohols erhaltene, ausgewaschene Rückstand ist in kalter Soda momentan löslich. Smp. 222—224; Mischung mit Oxyindazol 222—224.

Das Acetylprodukt ist also nicht zurückgebildet worden, sondern die Acetylgruppe ist abgespalten und Oxyindazol erhalten worden.

Der Nachweis der Konstitution ist in diesem Falle nicht gelungen; analog den Ergebnissen beim Dibenzyläther ist jedoch die Oxyindazolformel zweifellos.

Analysenresultate.

	I	II	III	IV	V	VI
% C	69,41	70,15	69,31	—	—	—
„ H	4,79	4,81	5,7	—	—	—
„ N	—	—	—	7,82	7,85	8,08

Theorie für

	Mono-acetyl		Di-acetyl	
	$C_{19}H_{14}N_2O_3$	$C_{19}H_{16}N_2O_2$	$C_{21}H_{16}N_2O_2$	$C_{21}H_{18}N_2O_4$
% C	71,7	71,25	70,0	69,6
„ H	4,4	5,0	4,44	4,97
„ N	8,8	8,75	7,78	7,73

Bestimmung des Acetylgehalts.

Die genau gewogene Substanz wurde im Destillationskolben mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 15 ccm Alkohol versetzt und eine halbe Stunde am Steigerohr erhitzt. Darauf wurde von der klaren Flüssigkeit der Alkohol vollständig abdestilliert,[1] dann überschüssige, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und die freigemachte Essigsäure mit Dampf vorsichtig bis zur neutralen Reaktion des Destillats abdestilliert. Das Destillat wurde mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titriert (Indikator: Lakmus).

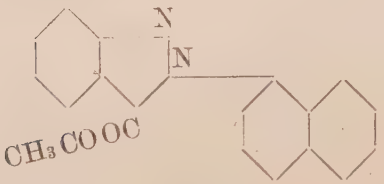
1. Bei 0,2067 g verbraucht das Destillat 12,5 ccm $^1/_{10}$ KOH (berechnet bei 2 Acetylgruppen 12,9 ccm) — 1,93 Acetylgruppen.

2. Bei 0,2545 g verbraucht das Destillat 13,5 ccm $^1/_{10}$ normal KOH (berechnet bei 2 Acetylgruppen 14 ccm) — 1,92 Acetylgruppen.

---

[1]) Mit Wasserdampf.

Auf Grund der Elementaranalysen, der Acetylbestimmungen ist die Formel das Acetylprodukts (analog dem Benzyläther).



$= C_{21} H_{16} N_2 O_4$

Die durch Ausfällen der alkoholischen Lösung des Acetylprodukts mit Wasser erhaltene sehr feine Emulsion blieb auf Zusatz von etwa 5 % Natronlauge zunächst noch trübe; nach einigen Sekunden trat Klärung ein. Mit verdünntem Ammoniak trat vollständige Klärung erst nach 10 Sekunden ein, durch kalte Sodalösung wurde die Trübung überhaupt nicht entfernt. Das Produkt ist also unlöslich in Alkalien (Beweis für Diacetyl, da das Monoacetylprodukt in Natronlauge löslich sein würde), dagegen wurde es durch dieselben äusserst leicht verseift zum Oxyindazol).

Die Emulsion des Diacetylprodukts, mit Wasser einige Minuten gekocht, zeigt (noch rascher bei Gegenwart von etwas Natronlauge) eine deutliche Gelbfärbung. Die konzentrierte alkoholische Lösung des Diacetylprodukts giebt nach einige Minuten dauerndem Kochen intensive Braunrotfärbung (entsprechend obiger Gelbfärbung). Durch diese Behandlung werden also anscheinend tiefgreifende Veränderungen hervorgerufen. Deshalb ist das Produkt möglichst nur aus Benzol und Ligroin umzukrystallisieren.

Versuch, das β-Oxy-Naphtyl-Oxyindazol zu oxydieren.

10 g β-Naphtyloxyindazol wurden in Natriumcarbonatlösung gelöst und in die abgekühlte Lösung ca. 550 ccm 5 % Kaliumpermanganatlösung allmählich eingetragen (etwa 4 Atomen O entsprechend), bis nach einer Stunde die Lösung rotgefärbt blieb. Zur Flüssigkeit wurden dann 3 g Alkohol zugesetzt und bis zur Entfärbung erwärmt, darauf wurde vom Braunstein abgesaugt. Das Filtrat dampfte ich in einer Porzellanschale bis zur beginnenden Salzausscheidung ein und fällte in der erkalteten Flüssigkeit mit überschüssiger concentrierter Salzsäure das Oxydationsprodukt aus.[1]

Der Niederschlag (I) wurde abgesaugt; das Filtrat dampfte ich bis zur Staubtrockne ein und extrahierte den Rückstand mit absolutem Alkohol. Der alkoholische Auszug wurde eingeengt; es resultierte eine sirupartige Masse, aus der auf Zusatz von Aether eine feste Substanz (II) ausfiel.

Smp.		
	I	II
roh	aus alkohol. Lös. durch Aeth. gefällt	
200—231	bei 318 zusammenschmelzend	120 Smp.

Eigenschaften des Oxydationsprodukts (200—231).

Dasselbe ist in Aceton und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich; aus der alkoholischen Lösung mit Aether ausfallend, in kalter Natriumcarbonat-

[1]) Bei der Darstellung wurde auch versucht, aus der von Braunstein abfiltrierten, eingeengten Flüssigkeit die Säure (od. ev. das Phenol) durch Einleiten von Kohlensäure auszufällen; jedoch ohne Erfolg.

lösung löslich; aus dieser Lösung auf Zusatz von Essigsäure in gelben Flocken ausfallend.

Mit Wasser gekocht, schmilzt dasselbe zu einem gelben Harz zusammen, die abgegossene braune Lösung ergab nach dem Eindampfen wenig braunrotes Harz.

In Benzol ist das Oxydationsprodukt nicht löslich.

Stickstoff konnte durch die Lassaigne'sche Probe in reichlicher Menge nachgewiesen werden.

Da die Versuche, das Oxydationsprodukt zu krystallisieren, misslangen, so versuchte ich, ein krystallisierbares Salz zu bilden.

Versuch der Salzbildung.

0,5 g des Oxydationsprodukts (200—231) wurden in wenig Ammoniak gelöst, mit Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat mit Calciumchloridlösung versetzt; es entsteht sofort eine gelblichbraune Fällung. Dieselbe wurde nach Verdünnung mit Wasser abgesaugt. Der Rückstand besteht in einer harzigen, braunroten Masse. Das Filtrat wurde stark eingeengt. Beim Erkalten schieden sich graue Flocken aus. Dieselben wurden abgesaugt.

Da das Kaliumsalz ebenfalls nicht krystallisierbar war, wurde dasselbe in Wasser gelöst, eingeengt und aus dieser Flüssigkeit die Säure mittels Salzsäure wieder ausgefällt.

Smp. der Säure	
roh	der aus dem Kaliumsalz durch Salzsäure ausgefällten Säure.
200—231	221—249

zu braunroter, blasiger Masse.

Esterbildungsversuch.

0,2 g der aus dem Calciumsalz gefällten, trockenen Säure wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und in die Lösung eine Minute lang ein kräftiger Strom gasförmiger Salzsäure eingeleitet, dann, gut verkorkt, mehrere Stunden stehen gelassen.

Darauf wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Die abgeschiedenen weissen Flocken hatten den Smp. 218—238; also hat jedenfalls keine Einwirkung stattgefunden.

Aetherifizierung mit Natriummethylat und Jodmethyl.

0,25 g Natrium wurden in 7 ccm absolutem Methylalkohol gelöst. Zur Lösung wurde 1 g der Säure zugesetzt und bis zur Lösung erwärmt. Der erhaltenen Flüssigkeit wurden 2,55 g Jodmethyl zugefügt und das Ganze in einem Schiessrohr 20 Stunden im Wasserbade auf 80 ° erwärmt.

Vom erkalteten Bombeninhalt wurde der grösste Teil des Alkohols auf dem Wasserbade abdestilliert und die übrig bleibende Flüssigkeit in verdünnte Natronlauge gegossen. Es erfolgt Ausscheidung. Beim Absaugen erhielt ich eine schmierige, braune Masse. Das Filtrat ist braun gefärbt.

Der Ester ist in warmem Methylalkohol leicht löslich; beim Abkühlen scheidet sich braunes Harz ab.

Reduktion des β-Oxynaphtyl-Oxyindazols mit Zinkstaub.

In ein Verbrennungsrohr wurde zunächst eine 5 cm lange Schicht mit Zink überzogenen Bimsteins

gegeben, hierauf ein Gemisch von 3 g Oxyindazol mit etwa 20 g Zinkstaub und dahinter wieder 40 cm Zinkbimstein, sodass hinter dem Zinkbimstein noch 30 cm Rohr frei ist.

Das Rohr wurde so in den Verbrennungsofen gelegt, dass das leere Ende nach unten kommt. Nun wurde von der vollen Seite des Rohres her trockner Wasserstoff durch das Rohr geleitet und zwar zunächst so lange, bis keine Luft mehr im Rohr vorhanden ist. Dann wurde vor die leere Seite des Rohrs noch eine Wasserluftpumpe mit Manometer eingeschaltet und ein Vakuum von 30 mm hergestellt, während H in der Sekunde 2 Blasen entwickelt wurde. Zwischen Rohr und Manometer war noch eine etwas Salzsäure enthaltende und mit Eis gekühlte Peligot'sche Röhre zur Kondensation der leicht flüchtigen Produkte eingeschaltet worden.

Nun wurde das Rohr in derselben Weise wie bei einer Elementaranalyse erhitzt, zuletzt das die Substanz enthaltende Gemisch. Der leere Teil des Rohres wurde nicht erwärmt.

Zuerst wurde die Entwickelung gelblicher Dämpfe beobachtet, die sich zum grössten Teil in der Peligot'schen Röhre verdichteten, dann die Abscheidung eines dickflüssigen, gelblichbraunen Oels, das sich in dem kalten Teil des Rohres ansetzt und ausserdem ein Anflug von weissen Krystallen, die an die Oberseite des Rohres sublimieren.

Nach beendigter Operation (die mit 3 g Substanz wegen zu geringer Ausbeute wiederholt werden musste) wurde die Verbrennungsröhre mit Aether ausgespült.

die Aetherlösung sowie der Inhalt der Peligot'schen Röhre in einen Rundkolben gethan, noch etwas verdünnte Schwefelsäure zugefügt und mit Wasserdampf destilliert.

Destillat aus saurer Lösung.

Fraktion I. Zunächst geht nur Aether über. Dann scheiden sich in der gewechselten Vorlage Krystallblättchen von naphtalinartigem Geruch ab, die als Fraktion II bezeichnet wurden. Sobald die Ausscheidung von Krystallen aufhörte, wurde das weiter übergehende als Fraktion III aufgefangen.

Aus Fraktion II wurden die Krystalle abfiltriert, mit salzäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen (0,3 g). Das Rohprodukt wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

	Smp.		
I	II	III	IV
Rohprodukt	12a. Alkohol.	Naphtalin	II + III
74—78		80—80,3	

Sowohl das durch Reduktion erhaltene Produkt wie das Vergleichspräparat gaben, in Chloroform gelöst mit trockenem Aluminiumchlorid im Moment der Salzsäureentwickelung intensive Blaugrünfärbung.

Die Identität des Produkts mit Naphtalin ist also erwiesen.

Fraktion III wurde ausgeäthert und Aether abdestilliert. Es bleiben kleine Blättchen von nitrobenzolartigem Geruch zurück. Dieselben sind in Wasser in der Hitze löslich und scheiden sich beim Abkühlen wieder aus. Mit Nitrit und α-Naphtol tritt himbeer-

rote Kuppelungsfärbung auf, die nicht verschwindet, im Gegensatz zur Kuppelungsfarbe des o-Amidobenzaldehyds, die zum Vergleich daneben gemacht wurde und bald zur citronengelben Färbung verblasst war. Die Auskochung der Base mit Wasser giebt, mit Sublimatlösung versetzt, keinen Niederschlag, also ist Indazol ausgeschlossen.

Mit Goldchlorid tritt anscheinend Reduktion ein.

Um auf Anthranil zu prüfen, wurde die Hauptmenge der Blättchen mit Natronlauge eine Stunde gekocht (um ev. vorhandenes Anthranil in Anthranilsäure zu verwandeln) und filtriert.

Das Filtrat wurde tropfenweise mit Eisessig bis zur sauren Reaktion versetzt. Es entsteht eine flockige Fällung. Die Flüssigkeit wurde bis zur fast vollständigen Lösung der Flocken gekocht, sodann heiss filtriert. Eine Probe des erkalteten Filtrats wurde mit Salzsäure und Nitrit versetzt und in alkalische α-Naphthollösung gegossen. Es tritt Gelbrotfärbung ein. (Anthranilsäure giebt intensive rote Kuppelung.) Beim längeren Stehen des erkalteten Filtrats schieden sich braune Massen ab.

Destillation des alkalisierten Kolbeninhalts.

Nun wurde der Destillationsrückstand mit conc. Natronlauge alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destilliert. Eine Probe des trüben, wässrigen Destillats, mit Salzsäure und Nitrit versetzt, gab mit alkalischer α-Naphtollösung intensive Rotfärbung. Eine weitere kleine Probe, mit dem gleichen Volumen Eisessig, gab mit einem Tropfen Nitritlösung in der Kälte

eine schwache, beim Erwärmen intensive Rotfärbung, eine Reaktion, die für α-Naphtylamin charakteristisch ist. Hierauf wurde eine weitere kleine Probe des Destillats mit Alkohol bis zur Lösung versetzt, dann Eisenchlorid zugefügt; es entsteht indigoblaue Lösung mit gleichfarbigem Niederschlag. Reines Naphthylamin ergab unter denselben Bedingungen dieselbe Reaktion.

Nun wurde das gesamte Destillat mit Salzsäure und Nitritlösung bis zur bleibenden Bläuung von Jodkaliumstärkepapier versetzt, dann die Flüssigkeit in alkalische β-Naphtollösung gegossen. Der sich ausscheidende Farbstoff wurde abgesaugt (0,6 g). Der Rohfarbstoff wurde sodann mit Alkohol erwärmt, wobei sich nur ein Teil desselben löste.

Der in Alkohol ungelöste Farbstoff wurde aus Xylol zweimal umkrystallisiert. Derselbe scheidet sich aus Xylol in prächtigen, kantharidenartig glänzenden Blättchen ab.

Die alkoholische Lösung des alkohollöslicheren Farbstoffs wurde eingeengt. Beim Abkühlen scheiden sich prächtige rote Nädelchen ab.

	Smp.
in Alkohol schwerlöslicher Farbstoff, zweimal aus Xylol	220 sin — 225
in Alkohol leicht löslicher Farbstoff	122 sin — 125

Der aus dem alkalisierten Destillat erhaltene Farbstoff ist also ein Gemisch von zwei Farbstoffen. Die aus dem in Alkohol schwer löslichen Farbstoff durch Umkrystallisieren gewonnene Menge (0,25 g) wurde noch zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert.

Zum Vergleich wurde das α-Naphtylaminazo-β-Naphtol dargestellt, der Rohfarbstoff mit Alkohol extrahiert und der Rückstand aus Xylol und dann aus Amylalkohol umkrystallisiert.

	Smp.
Aus Destillat erhaltener in Alkohol schwer löslicher Farbstoff	
aus Xylol I	224—225°
II	227—228°
aus Amylalkohol III	228—229°
IV	227—229°

α-Naphtylamin-azo-β-Naphtol (Vgl.)	
IV—VII	
a. Xylol V	227—229°
a. Xylol VI	225—227°
a. Amylalk. VII	227—229°

Die Identität des in Alkohol schwer löslichen Farbstoffs mit α-Naphtylamin-azo-Naphtol ist also erwiesen.

Der zweimal aus Alkohol umkrystallierte, in Alkohol leicht lösliche Farbstoff (ev. Toluidinfarbstoff) wurde aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Das zum Vergleich dargestellte o-Toluidin-azo-β-Naphtol wurde zweimal aus Alkohol und einmal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert (aus Alkohol schieden sich Nadeln und Blättchen aus).

In Alkohol leicht löslicher Farbstoff aus dem Destillat		o-Toluidin-azo-Naphtol (vgl.)	
a. Alkohol	a. Essigs.	a. Alkohol	a. Essigs
1× 2×		1× 2×	
112 sin—126°		112—113°	

Da in der Litteratur der Smp. des o-Toluidinazonaphtol auf 131° angegeben ist, so vermutete ich, dass der von mir zum Vergleich dargestellte o-Toluidinstoff

eine andere Modifikation darstellte, die möglicherweise durch Umkrystallisieren in die andere umgewandelt werden könnte.

Aber weder durch anhaltendes Kochen mit Aethylalkohol, und Amylalkohol, noch durch Umkrystallisieren und Sublimieren gelang es, den Schmelzpunkt heraufzubringen.

Zwei Analysen des von mir dargestellten Vergleichs o-Toluidinfarbstoffs stimmten auf die Theorie.

I. Substanz 0,1428; CO_2 0,4073. H_2O 0,076
II. „ 0,1371 „ 0,3871 „ 0,069

	I	II	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$
% C	77,78	77,0	77,86
% H	5,8	5,59	5,34

Der Schmelzpunkt des o-Toluol-azo-β-Naphtol ist also in der Litteratur statt 112—113° fälschlich zu 131° angegeben.

Nun wurde der aus dem Destillationsprodukt erhaltene, in Alkohol leicht lösliche Farbstoff in Alkohol gelöst und mit einem Krystall des eben analysierten Kontrollfarbstoffs geimpft. Der in Alkohol leicht lösliche Farbstoff bildet auch beim Krystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nur Nadeln.

o-Toluidin-azo-β-Naphtol			Farbstoff a. d. Destill., in alkoh. Lösung mit d. Kontrollfarbst. geimpft
I	II	III	IV
a. Ligroin	a. Alkohol	I u. IV	
112—113°	114—123°		124—126½°

Der Farbstoff vom Smp. 124—126,5 ist also nicht aufgeklärt.

Versuch, das Reduktionsprodukt des 3-Oxy-Naphthol-oxyindazol und Jodwasserstoffsäure mittelst Natrium-äthylat aufzuspalten.

1,5 g (1 Mol.) $C_{17}H_{12}N_2O$, 0,6 g (4 Atome) Natrium und 24 ccm absoluter Alkohol wurden in einer Bombe 12 Stunden auf 180° erhitzt. Der Bombeninhalt stellte eine gelbliche, nicht mehr fluoreszierende Flüssigkeit dar.

Der an der Luft schnell zersetzliche Bombeninhalt wurde sofort in einen Rundkolben gegossen, der das doppelte Aequivalentgewicht des angewandten Natrium an Salzsäure in 70 ccm. Wasser gelöst enthielt und mit Kohlensäure gefüllt war. Der Kolbeninhalt wurde nun auf ca. 20 ccm abdestilliert, dann in Kohlensäure-Atmosphäre bis zur völligen Erkaltung stehen gelassen und in ein conc. Natriumacetatlösung enthaltendes Kölbchen, das mit Eiskochsalz gekühlt war, schnell filtriert. (Alle Operationen werden möglichst in Kohlensäure Atmosphäre ausgeführt), dann rasch abgesaugt.[1] Der Rückstand wurde mit wenig in Eis gekühltem, vorher abgekochtem Wasser zweimal schnell nachgewaschen, scharf abgesaugt und abgepresst, darauf im Vakuum getrocknet und gewogen. Rohausbeute 0,75 g.

Das erhaltene Produkt[2] ist in kaltem Alkohol spielend löslich, auch in heissem Benzol. Aus letzterer Lösung scheiden sich fächerförmig gruppierte Nadeln ab. Die ätherische Lösung fluoresziert bläulich. In

[1]) Das Filtrat wurde ausgeäthert, der Aether erst mit Ammoniumcarbonat ausgeschüttelt, dann mit Wasser. Darauf wurde der Aether abdestilliert. Es bleiben gelbliche Krystalle zurück die sich jedoch bald unter Zersetzung in eine schwärzliche, pyridinartig riechende Masse verwandeln.

[2]) weisslich glänzende, an der Luft sich dunkelfärbende, fächerförmig gruppierte Blättchen.

kalter Soda löst sich der Körper leicht unter Kohlensäureentwickelung und wird aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt.

Wird salpetrige Säure zur salzsauren Lösung der Substanz zugesetzt, so tritt intensive Gelbfärbung ohne Niederschlag ein. Auf Zusatz von alkalischer Naphtollösung zu letzterer Flüssigkeit entsteht kein Kuppelungsfarbstoff, sondern nur Gelbbraunfärbung.

Die Lösung des Körpers in Eisessig, mit viel Wasser verdünnt, giebt mit Nitrit keine Reaktion.

Die konzentrierte alkoholische Lösung giebt mit Benzaldehyd keinen Niederschlag, auch nicht nach Zusatz von Eisessig, ebensowenig beim Erwärmen.

Auf Fehling'sche Lösung wirkt der Körper schon in der Kälte reduzierend ein unter Braungrünfärbung, jedoch ohne Niederschlag. Mit Eisenchlorid in wässrig alkoholischer Lösung tritt intensiv braungelbe Färbung ein, die beim Schütteln mit Aether in diesen geht. (Gegenversuch mit Eisenchlorid allein ergiebt viel schwächere Färbung). Mit Essigsäureanhydrid tritt schon in der Kälte momentan Lösung ein (unter anscheinender schwacher Selbsterwärmung), nach wenigen Augenblicken scheiden sich weisse Krystalle aus (wahrscheinlich ein Acetylprodukt, welches vielleicht von der Luft nicht oxydiert wird).

Smp. des Aufspaltungsprodukts		
roh	aus Benzol	aus Aether
188—191	191	188—191

Da es indessen nicht gelang, das Produkt in grösserem Maassstabe ohne Zersetzung umzukrystallisieren, so musste das Rohprodukt analysiert werden.

I. 0,1888 g Subst. gaben bei 20° u. 761,5 mm 22 ccm N
II. 0,1604 g „ „ „ 21,5 „ 770,5 „ 10,4 „
III. 0,1068 g „ „ „ 16 „ 762,5 „ 7,8 „
IV. 0,2108 g „ „ „ 21 „ 767,5 „ 18,2 „
V. 0,1468 g „ „ 0,4059 CO_2 und 0,0847 H_2O

	I	II	III	IV	V
% C	—	—	—	—	75,4
% H	—	—	—	—	6,41
% N	13,35 (?)	7,46	8,5	9,9	—

Wegen der Unbeständigkeit dieses Körpers war es bisher noch nicht möglich, befriedigende Analysenergebnisse zu erzielen

Versuch, das Hydrazon des o-Diazobenzaldehydo-β-naphtol darzustellen.

1 g frisch dargestellter, noch feuchter reiner o-Diazobenzaldehydo-β naphtol wurden mit 150 g Wasser in eine 500 g fassende Flasche gethan, hierzu wurden 2 g Phenylhydrazin, in verdünnter Essigsäure gelöst, in mehreren Portionen unter Umschütteln zugegeben und das Ganze fünf Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt; darauf wurde das gebildete Hydrazon abgesaugt und mit Aether fünf Stunden geschüttelt.

In der dunklen Aetherlösung hatte sich eine bräunlichrote Ausscheidung gebildet (Schmelzpunkt 224, also β-Oxynaphtyloxyindazol).

Durch einstündiges Schütteln der ätherischen Flüssigkeit mit verdünnter Natronlauge wurde die Trennung des Oxyindazols vom Hydrazon bewirkt.

Die alkalische Lösung des β-Naphtyloxyindazols wurde abgelassen und von der gut ausgewaschenen Aetherlösung des Hydrazons der Aether zum grössten Teil abdestilliert. Beim Verdunsten des Aethers schied sich das tief dunkelrote Farbstoffhydrazon ab. Deutlich in der Färbung vom o-Diazobenzaldehydonaphtol zu unterscheiden.

Dassselbe ist sehr leicht in Benzol löslich und fällt aus dieser Lösung in Nadeln aus. Ebenso verhält es sich zu Alkohol.

In Ligroin ist der Farbstoff mit hellerer Farbe, als in Alkohol löslich; auch die abgeschiedenen Krystalle haben hellere Färbung.

Schmelzpunkt des Hydrazons vom o-Diazobenzaldehydo-βnaphtol.

a. Aether	a. Alkohol
102 sin.	— 163° unter Zersetz. schm.

Vorliegende Arbeit wurde in ihrem experimentellen Teile während der Zeit von Juni 1898 bis September 1899 im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Max Weiler für seine liebenswürdige Unterstützung bei derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.